

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 12 月 2 日 (02.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/103901 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C01B 31/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/006463
- (22) 国際出願日: 2004 年 5 月 13 日 (13.05.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-142321 2003 年 5 月 20 日 (20.05.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電気株式会社 (NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 筋 丈史 (AZAMI, Takeshi) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 糟屋 大介 (KASUYA, Daisuke) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁

目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 吉武 務 (YOSHITAKE, Tsutomu) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 久保 佳実 (KUBO, Yoshimi) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 飯島 澄男 (IIJIMA, Sumio) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 湯田坂 雅子 (YUDASAKA, Masako) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP).

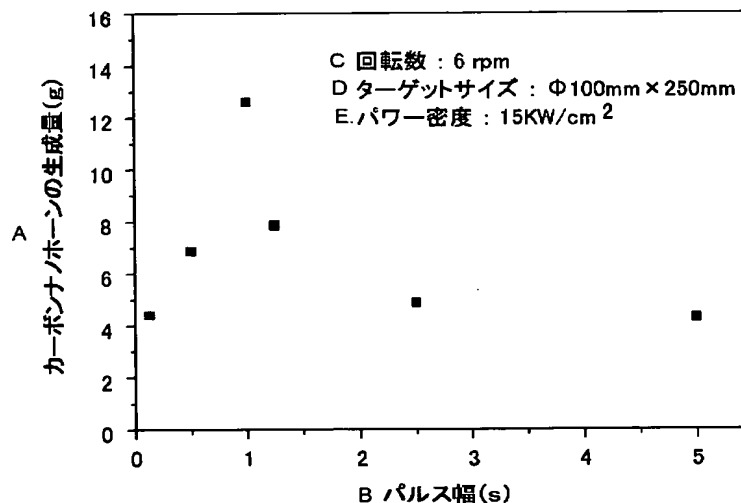
(74) 代理人: 速水 進治 (HAYAMI, Shinji); 〒1500021 東京都渋谷区恵比寿西 2-1 7-1 6 代官山 T Kビル 1 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,

[続葉有]

(54) Title: CARBON NANOHORN ASSEMBLY PRODUCING METHOD

(54) 発明の名称: カーボンナノホーン集合体の製造方法



A...AMOUNT OF PRODUCTION OF CARBON NANOHORN (g)
B...PULSE WIDTH (s)
C...rpm
D...TARGET SIZE
E...POWER DENSITY

(57) Abstract: In a production chamber (107), a cylindrical graphite rod (101) is fixed to a rotation device (115), enabling the graphite rod (101) to rotate around its longitudinal axis and to move right and left along its longitudinal axis. The lateral surface of the graphite rod (101) is irradiated with laser light (103) from a laser light source (111), and a nanocarbon recovering chamber (119) is installed in the direction of generation of plume (109). The pulse width of the laser light (103) is from 0.5 sec. to 1.25 sec.

[続葉有]



LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 製造チャンバー (107) において、円筒形のグラファイトロッド (101) を回転装置 (115) に固定し、グラファイトロッド (101) の長さ方向を軸として回転し、また長さ方向に左右に移動させることを可能とする。グラファイトロッド (101) の側面にレーザー光源 (111) からレーザー光 (103) を照射し、ブルーム (109) の発生方向にナノカーボン回収チャンバー (119) を設ける。レーザー光 (103) のパルス幅を、0.5秒以上1.25秒以下とする。

明 細 書

カーボンナノホーン集合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、カーボンナノホーン集合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、ナノカーボンの工学的応用が盛んに検討されている。ナノカーボンとは、カーボンナノチューブやカーボンナノホーン等に代表される、ナノスケールの微細構造を有する炭素物質のことをいう。このうち、カーボンナノホーンは、グラファイトのシートが円筒状に丸まったカーボンナノチューブの一端が円錐形状となった管状体の構造を有している。カーボンナノホーンは、通常、各々の円錐部間に働くファンデルワールス力によって、チューブを中心にし円錐部が角(ホーン)のように表面に突き出る形態で集合し、カーボンナノホーン集合体を形成する。カーボンナノホーン集合体は、その特異な性質から、様々な技術分野への応用が期待される。

[0003] カーボンナノホーン集合体は、不活性ガス雰囲気中で原料の炭素物質(以下「グラファイトターゲット」とも呼ぶ。)に対してレーザー光を照射するレーザー蒸発法によって製造されることが報告されている(特許文献1)。特許文献1には、グラファイトターゲットに照射するレーザー光はパルス幅を20〜500msecとし、好ましくは連続発振とすることが記載されている。

特許文献1:特開2001-64004号公報

[0004] 発明の開示

[0005] ところが、本発明者が検討したところ、従来のレーザー蒸発法では、回収されるすす状物質中に含まれるカーボンナノホーン集合体の比率(以下「収率」とも呼ぶ。)についてはなお改善の余地があった。カーボンナノホーン集合体以外にアモルファスカーボンや黒鉛が相当程度含まれている場合、得られたすす状物質を精製し、他の物質を除去する必要がある。精製処理には時間を要し、たとえば10gのすす状物質の精製に1日以上を費やすことがあった。

[0006] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、カーボンナノホーン

集合体を高い効率で得る技術を提供することにある。

- [0007] 本発明者は、カーボンナノホーン集合体を高い効率で得るための手法について鋭意検討した結果、グラファイトターゲットに照射される光のエネルギーおよび光照射されるグラファイトターゲットの温度の2つを精密に制御することが重要であることを見だし、本発明に到達した。
- [0008] すなわち、本発明によれば、グラファイトターゲットの表面にパルス光を照射して前記グラファイトターゲットから炭素蒸気を蒸発させ、この炭素蒸気を回収してカーボンナノホーンを得る工程を含むカーボンナノホーン集合体の製造方法であって、前記グラファイトターゲットの表面にパルス光を照射する際、前記パルス光の照射位置を略一定の速度で移動させ、前記パルス光のパワー密度を $5\text{kW}/\text{cm}^2$ 以上 $25\text{kW}/\text{cm}^2$ 以下とし、前記パルス光のパルス幅を0.5秒以上1.25秒以下とすることを特徴とするカーボンナノホーン集合体の製造方法が提供される。
- [0009] 本発明に係る製造方法においては、グラファイトターゲットの表面にパワー密度が $5\text{kW}/\text{cm}^2$ 以上 $25\text{kW}/\text{cm}^2$ 以下のパルス光を、照射位置を移動させながら照射する。このため、カーボンナノホーン集合体を高い効率で得ることができる。本明細書において、「パワー密度」とは、グラファイトターゲット表面に実際に照射されるパルス光のパワー密度、すなわちグラファイトターゲット表面の光照射部位におけるパワー密度を指すものとする。
- [0010] また、パルス光の照射位置を移動させながら光照射を行うことにより、グラファイトターゲットの局所的な温度上昇を抑制することができる。このため、カーボンナノホーン集合体を安定的に得ることができる。なお、グラファイトターゲットの表面は光照射により粗面化するため、一度光が照射された表面への再度の光照射の回数は少ないことが好ましく、再照射を行わないことがより一層好ましい。
- [0011] 本発明は、上記のようにパルス光の照射位置を略一定速度で移動させ、パルス光のパワー密度を調整しながら光照射を行った上で、光照射のパルス幅を0.5秒以上1.25秒以下としている。パルス幅を0.5秒以上1.25秒以下として照射位置を略一定速度で移動させ、パルス光のパワー密度を調整しながら光照射を行うことにより、これらの相乗作用でカーボンナノホーン集合体の生成量および収率を向上することが

できる。この理由は必ずしも明らかでないが、光照射箇所において、過度な温度上昇を抑制しつつ、カーボンナノホーン集合体の生成に必要なエネルギーが蓄積されることによるものと推察される。

[0012] 本発明のカーボンナノホーン集合体の製造方法において、前記パルス光の休止幅を0.25秒以上としてもよい。こうすることにより、グラファイトターゲットの過加熱をより確実に抑制することができる。このため、カーボンナノホーン集合体の収率をさらに向上させることができる。

[0013] 本発明のカーボンナノホーン集合体の製造方法において、前記パルス光が下記式(1)を満たすようにしてもよい。

$$0.5 \leq (\text{パルス幅}) / (\text{パルス幅} + \text{休止幅}) \leq 0.8 \quad (1)$$

[0014] 上記式(1)において、 $0.5 \leq (\text{パルス幅}) / (\text{パルス幅} + \text{休止幅})$ とすることにより、光照射の時間を好適に確保することができる。このため、カーボンナノホーン集合体の生成量を向上させることができる。また、 $(\text{パルス幅} + \text{休止幅}) \leq 0.8$ とすることにより、グラファイトターゲットの過加熱をより一層、抑制することができる。このため、カーボンナノホーン集合体の収率を向上させることができる。

[0015] 本発明のカーボンナノホーン集合体の製造方法において、パルス光の照射位置を、 0.01mm/sec 以上 55mm/sec 以下の速度で移動させてもよい。このようにゆっくり移動させることにより、単位面積あたりのグラファイトターゲットの表面に照射される光のエネルギー総量を増加させることができる。この結果、グラファイトターゲットの表面から深い位置まで光エネルギーを到達させることができる。このため、カーボンナノホーンの生成量を増大させることが可能となる。なお、グラファイトは熱伝導性に優れているため、 0.01mm/sec 以上 55mm/sec 以下の速度の範囲では、速度変化に伴うグラファイトターゲット温度の上昇による収率等への影響は比較的少ないものと考えられる。

[0016] 本発明のカーボンナノホーン集合体の製造方法において、円筒形のグラファイトターゲットを中心軸周りに回転させながら、グラファイトターゲットの側面にパルス光を照射してもよい。こうした構成を採用することにより、装置の省スペース化を図りつつ、効率よくグラファイトターゲットに光照射することができる。こうした方式を採用した場合、

光照射面が曲面になることから、カーボンナノホーンの生成量や収率を安定にすることが一般に困難であるが、本発明によれば、こうした生産性の課題を有効に解決することができる。

- [0017] 本発明のカーボンナノホーン集合体の製造方法において、光照射面に対する入射光の角度、すなわちパルス光の照射角を略一定に保持しながら前記照射位置を移動させることができる。本明細書において、「照射角」とは、レーザー光の照射位置におけるグラファイトターゲットの表面に対する法線とレーザー光とのなす角のことを指す。略一定の照射角で光照射を行うことにより、カーボンナノホーン集合体を安定的に生産することができる。なお、照射角を略一定にするとは、グラファイトターゲットの表面に照射されるレーザー光のパワー密度が実質的に一定となる程度に照射角のぶれが抑制されていることを指す。
- [0018] また、本発明において、照射角は、 30° 以上 60° 以下とすることが好ましい。照射角を 30° 以上 60° 以下とすることにより、光照射エネルギー密度の制御性が良好となり、カーボンナノホーン集合体の収率をより安定的に向上させることができる。
- [0019] 本発明のカーボンナノホーン集合体の製造方法において、グラファイトターゲットの表面におけるパルス光の照射位置が重ならないように照射位置を移動させてもよい。こうすれば、重ね打ちによるグラファイトターゲットの過加熱を抑制することができる。また、粗面化された面にパルス光が重ね打ちされないようにすることができる。このため、カーボンナノホーン集合体を高い収率で安定的に製造することができる。
- [0020] 以上説明したように本発明によれば、グラファイトターゲットの表面にパルス光を照射する際、照射位置を略一定の速度で移動させるとともに、パルス光照射条件を特定の範囲に設定しているため、カーボンナノホーン集合体を高効率で製造することができる。

図面の簡単な説明

- [0021] 上述した目的、およびその他の目的、特徴および利点は、以下に述べる好適な実施の形態、およびそれに付随する以下の図面によってさらに明らかになる。
- [0022] [図1]実施の形態に係るカーボンナノホーン集合体の製造装置の構成を示す図である。

[図2]実施例のカーボンナノホーン集合体の生成率とパルス幅との関係を示す図である。

[図3]実施の形態に係るカーボンナノホーン集合体の製造装置の構成を示す図である。

[図4]図3のカーボンナノホーン集合体の製造装置におけるグラファイトターゲットへのレーザー光照射について説明する図である。

発明を実施するための最良の形態

[0023] 以下、本発明の好ましい実施の形態について説明する。

図3は、ナノカーボンの製造装置の構成の一例を示す図である。図3に示したナノカーボン製造装置347は、製造チャンバー107、ナノカーボン回収チャンバー119、搬送管141、製造チャンバー107にレーザー光窓113を通じてレーザー光103を照射するためのレーザー光源111、およびレーザー光103の集光用のレンズ123を備える。さらに、ナノカーボン製造装置347は、不活性ガス供給部127、流量計129、真空ポンプ143、および圧力計145を備える。

[0024] レーザー光103照射のターゲットとなる固体炭素単体物質として、グラファイトロッド101を用いる。グラファイトロッド101は回転装置115に固定されており、中心軸周りに回転可能である。またグラファイトロッド101は位置移動も可能である。グラファイトロッド101の側面にレーザー光源111からレーザー光103が照射され、その際のブルーム109の発生方向に搬送管141を介してナノカーボン回収チャンバー119が設けられているため、生成したカーボンナノホーン集合体117はナノカーボン回収チャンバー119に回収される。

[0025] レーザー光103は、照射角が一定となるように照射される。この様子を図4を用いて説明する。図4には、照射角 45° でグラファイトロッド101の円筒面にレーザー光103を照射した場合が例示されている。図4に示したように、レーザー光103は、グラファイトロッド101の長軸(中心軸)に対して垂直方向に円筒面に入射する。そして、照射位置における照射角は 45° となっている。

[0026] レーザー光103の照射角を一定に保ちながら、グラファイトロッド101をその中心軸に対して所定の速度で回転させることにより、グラファイトロッド101の側面の円周方

向にレーザー光103を一定のパワー密度で連続的に照射することができる。また、グラファイトロッド101をその長さ方向にスライドさせることにより、グラファイトロッド101の長さ方向にレーザー光103を一定のパワー密度で連続的に照射することができる。

- [0027] このときの照射角は 30° 以上 60° 以下とすることが好ましい。なお、前述のように、照射角とは、レーザー光103の照射位置におけるグラファイトターゲットの表面に対する垂線とレーザー光103とのなす角のことである。円筒形のグラファイトターゲットであるグラファイトロッド101を用いる場合、グラファイトロッド101の長さ方向に垂直な断面において、照射位置と円の中心とを結ぶ線分と、水平面とのなす角となる。
- [0028] この照射角を 30° 以上とすることにより、照射するレーザー光103の反射、すなわち戻り光の発生を防止することができる。また、発生するブルーム109がレーザー光窓113を通じてレンズ123へ直撃することが防止される。このため、レンズ123を保護し、またカーボンナノホーン集合体117のレーザー光窓113への付着防止に有効である。よって、グラファイトロッド101に照射されるレーザー光103のパワー密度を安定化し、カーボンナノホーン集合体117を高い収率で安定的に製造することができる。
- [0029] また、レーザー光103を 60° 以下で照射することにより、アモルファスカーボンの生成を抑制し、生成物中のカーボンナノホーン集合体117の割合、すなわちカーボンナノホーン集合体117の収率を向上させることができる。また、照射角は $45^{\circ} \pm 5^{\circ}$ とすることが特に好ましい。約 45° で照射することにより、生成物中のカーボンナノホーン集合体117の割合をより一層向上させることができる。
- [0030] また、ナノカーボン製造装置347では、グラファイトロッド101の側面にレーザー光103を照射する構成となっている。このため、レンズ123の位置を固定した状態で、グラファイトロッド101の高さを調節することにより、側面への照射角度を変えることができる。レーザー光103の照射角度を変えることにより、グラファイトロッド101の表面におけるレーザー光103の照射面積を変え、パワー密度を可変とし、確実に調節することができる。
- [0031] 具体的には、たとえば、レンズ123の位置を固定した場合において、照射角を 30° とすれば、パワー密度を高くすることができる。また、たとえば照射角度を 60° とする

ことにより、パワー密度を低く制御できる。

- [0032] 図3に戻り、回転装置115は、グラファイトロッド101を保持し、その中心軸周りに回転させる。たとえば、グラファイトロッド101の表面においてレーザー光103が照射された箇所が、レーザー光103の照射方向から遠ざかるようにグラファイトロッド101を回転させることができる。具体的には、図3において、グラファイトロッド101を中心軸に対して右回り回転させることができる。こうすれば、戻り光の発生をより一層確実に抑制することができる。
- [0033] そして、レーザー光103の照射に供する新たな照射面を安定的に提供しつつ、カーボンナノホーン集合体117を確実に回収することができる。グラファイトロッド101を回転装置115に固定することにより、中心軸周りに回転させることが可能である。またグラファイトロッド101はたとえば中心軸に沿った方向または鉛直方向すなわち図3の上下方向に位置移動可能な構成とすることができる。
- [0034] ナノカーボン製造装置347では、グラファイトロッド101を中心軸周りに右回りに回転させるとともに、並進移動させることができるため、回転移動および並進移動の条件を調節し、照射位置をずらしながらレーザー光103を照射することができる。このため、後述するように、グラファイトロッド101へのレーザー光103が照射される条件を容易に調節することができる。このため、所望の性質のカーボンナノホーン集合体117の大量生産に適した構成となっている。
- [0035] 搬送管141は、製造チャンバー107およびナノカーボン回収チャンバー119に連通し、これらを接続する。グラファイトロッド101の側面にレーザー光源111からレーザー光103が照射され、その際のプルーム109の発生方向に搬送管141を介してナノカーボン回収チャンバー119が設けられており、生成したカーボンナノホーン集合体117はナノカーボン回収チャンバー119に回収される。
- [0036] プルーム109は、レーザー光103の照射位置におけるグラファイトロッド101の接線に垂直な方向、すなわち法線方向に発生するため、この方向に搬送管141を設ければ、効率よく炭素蒸気をナノカーボン回収チャンバー119に導き、カーボンナノホーン集合体117の粉体を回収することができる。たとえば、照射角が 45° の場合、鉛直に対して 45° をなす方向に搬送管141を設けることができる。

- [0037] ナノカーボン製造装置347では、グラファイトロッド101円周方向に回転させながらその側面にレーザー光103を照射する構成となっている。レーザー光103の方向とブルーム109の発生方向が一致していない位置関係にてレーザー光103照射がなされる。こうすれば、レーザー光103の照射経路をさえぎらない位置でカーボンナノホーン集合体117を効率よく回収することができる。
- [0038] また、ナノカーボン製造装置347では、グラファイトロッド101の側面にて発生するブルーム109の角度を予め予測することができる。このため、搬送管141の位置や角度を精密に制御可能である。よって、後述する条件で効率よくカーボンナノホーン集合体117を製造し、また、確実に回収することができる。
- [0039] 図1は、カーボンナノホーン集合体117の製造装置の別の構成の一例を示す図である。図1に示した製造装置の基本的な構成は図3の装置と同じであるが、グラファイトロッド101とレーザー光103との位置関係および搬送管141の設置方向が異なる。図1に示した装置では、グラファイトロッド101の側面の頂部よりも少し下がった位置にレーザー光103が照射され、ブルーム109は、照射面の法線方向に発生する。図1に示した装置では、ブルーム109の発生方向に沿って、真上に近い方向にナノカーボン回収チャンバー119が設けられている。このため、生成したカーボンナノホーン集合体117はナノカーボン回収チャンバー119に回収される。なお、図1中には示していないが、この装置についても、不活性ガス供給部127、流量計129、真空ポンプ143、および圧力計145を備えることができる。
- [0040] 次に、図1または図3に示した製造装置を用いたカーボンナノホーン集合体117の製造方法について具体的に説明する。
- [0041] 本実施形態の製造方法では、グラファイトロッド101の表面にパルス状のレーザー光103を照射してグラファイトロッド101から炭素蒸気を蒸発させ、この炭素蒸気を回収してカーボンナノホーンを得る。ここで、カーボンナノホーンは、カーボンナノホーン集合体117として得られる。また、グラファイトロッド101の表面にパルス光を照射する際、パルス光の照射位置を略一定の速度で移動させ、パルス光のパワー密度を 5 kW/cm^2 以上 25 kW/cm^2 以下とし、パルス光のパルス幅を0.5秒以上1.25秒以下とする。

- [0042] 図1または図3の製造装置を用いたカーボンナノホーン集合体117の製造において、グラファイトロッド101として、高純度グラファイト、たとえば丸棒状焼結炭素や圧縮成形炭素等を用いることができる。
- [0043] また、レーザー光103として、たとえば、高出力CO₂ガスレーザーなどを用いる。レーザー光103のグラファイトロッド101への照射は、Ar、He等の希ガスをはじめとする反応不活性ガス雰囲気、たとえば10³Pa以上10⁵Pa以下の雰囲気中で行う。また、製造チャンバー107内を予めたたとえば10⁻²Pa以下に減圧排気した後、不活性ガス雰囲気とすることが好ましい。
- [0044] また、グラファイトロッド101の側面におけるレーザー光103のパワー密度が前述した5kW/cm²以上25kW/cm²以下の範囲でほぼ一定となるようにレーザー光103の出力、スポット径、および照射角を調節することが好ましい。
- [0045] レーザー光103の出力はたとえば1kW以上50kW以下とする。また、レーザー光103のパルス幅は0.5秒以上とし、好ましくは0.75秒以上とする。こうすることにより、グラファイトロッド101の表面に照射されるレーザー光103の累積エネルギーを充分確保することができる。このため、カーボンナノホーン集合体117を効率よく製造することができる。また、レーザー光103のパルス幅は1.5秒以下とし、好ましくは1.25秒以下とする。こうすることにより、グラファイトロッド101の表面が過剰に加熱することにより表面のエネルギー密度が変動し、カーボンナノホーン集合体の収率が低下するのを抑制することができる。レーザー光103のパルス幅は、0.75秒以上1秒以下とすることがさらに好ましい。こうすれば、カーボンナノホーン集合体117の生成率および収率をともに向上させることができる。
- [0046] また、レーザー光103照射における休止幅は、たとえば0.1秒以上とすることができ、0.25秒以上とすることが好ましい。こうすることにより、グラファイトロッド101表面の過加熱をより一層確実に抑制することができる。
- [0047] また、休止幅は、パルス幅に応じて、パルス光の照射条件が下記式(1)を満たすように設定することが好ましい。
- $$0.5 \leq (\text{パルス幅}) / (\text{パルス幅} + \text{休止幅}) \leq 0.8 \quad (1)$$
- [0048] 上記式(1)において、0.5 ≤ (パルス幅) / (パルス幅 + 休止幅) とすることにより、

カーボンナノホーン集合体117を効率よく製造することができる。また、(パルス幅＋休止幅) ≤ 0.8 とすることにより、カーボンナノホーン集合体117の収率を向上させることができる。

[0049] また、グラファイトロッド101の表面におけるレーザー光103の好ましい照射角は、前述した通りであり、パルス光の照射角を略一定に保持しながら照射位置を移動させる。照射時のレーザー光103のグラファイトロッド101側面へのスポット径は、たとえば0.5mm以上5mm以下とすることができる。

[0050] また、グラファイトロッド101の表面におけるレーザー光103の照射位置であるスポットの位置を、たとえば0.01mm/sec以上55mm/sec以下の速度(線速度)で移動させることができる。線速度が大きいと、一回のパルス照射においてグラファイトロッド101表面にレーザー光103が照射される長さが長い一方、グラファイトロッド101の表面から炭素の蒸発が生じるのは、表面からの深度が小さい領域に限られる。これに対して、線速度が小さいと、一回のパルス照射においてグラファイトロッド101表面にレーザー光103が照射される長さは短い、グラファイトロッド101の表面からの深度が大きい領域まで蒸発が生じる。

[0051] 単位時間あたりのすす状物質の生成量すなわちすす状物質の生成率および生成したすす状物質中のカーボンナノホーン集合体117の収率は、一回のパルス光照射における照射位置の移動距離および炭素が蒸発する深度に依存するものと推察される。炭素が蒸発する深度が深すぎると、カーボンナノホーン集合体117以外のものが生成し、収率が低下する。また、深度が浅すぎると、カーボンナノホーン集合体117が十分に生成されてない。線速度を上述の条件とすることにより、カーボンナノホーン集合体117を高い収率で効率よく製造することができる。

[0052] また、さらに具体的には、グラファイトロッド101の移動速度を、たとえば5mm/sec以上、好ましくは10mm/sec以上とすることができる。こうすることにより、効率よくカーボンナノホーン集合体117を製造することができる。また、グラファイトロッド101の移動速度を、たとえば32mm/sec以下とすることができる。こうすることにより、グラファイトロッド101の表面に確実にレーザー光103を照射することができる。

[0053] ここで、本実施形態では、円筒形のグラファイトターゲットであるグラファイトロッド10

1を中心軸周りに回転させながら、グラファイトロッド101の側面にパルス光を照射する。レーザー光103の照射位置を移動させながらグラファイトロッド101の表面にレーザー光103を照射するため、照射位置における表面が粗面化することを抑制し、グラファイトロッド101の表面に照射されるレーザー光103のパワー密度のぶれを抑制することができる。このため、所望の性質のカーボンナノホーン集合体117を安定的に製造することができる。

[0054] 具体的には、たとえば、直径100mmのグラファイトロッド101の表面にレーザー光103を照射する場合には、回転装置115によって直径100mmのグラファイトロッド101を円周方向に一定速度で回転させ、回転数をたとえば0.01rpm以上10rpm以下とすると、上記線速度を実現できる。また、このとき、回転数を2rpm以上6rpm以下とすることが好ましい。こうすれば、カーボンナノホーン集合体117の収率をさらに向上させることができる。なお、グラファイトロッド101の回転方向に特に制限はないが、レーザー光103から遠ざかる方向に回転させることが好ましい。こうすることにより、カーボンナノホーン集合体117をより一層確実に回収することができる。

[0055] また、レーザー光103の照射の際に、グラファイトロッド101の表面におけるパルス光の照射位置が重ならないように照射位置を移動させることができる。具体的には、たとえば、レーザー光103のスポット径に応じてグラファイトロッド101の回転速度およびパルス光の休止幅を調節し、あるパルス光照射においてレーザー光が照射された領域に、その次のパルス光照射がなされないようにすることができる。このようにすれば、グラファイトロッド101の表面の光照射位置におけるパワー密度のぶれをさらに確実に抑制することができる。このため、所望の性質のカーボンナノホーン集合体117を高い収率でさらに安定的に製造することができる。

[0056] グラファイトロッド101へのレーザー光103の照射条件は、さらに具体的には、たとえば、

グラファイトロッド101の側面におけるレーザー光103のパワー密度 $22\text{kW}/\text{cm}^2$

レーザー光103のパルス幅 1sec、

レーザー光の休止幅 0.25sec、

グラファイトロッド101の線速度 $10\text{mm}/\text{sec}$ 、

とすることができる。こうすれば、カーボンナノホーン集合体117を高い収率でさらに効率よく製造することができる。なお、直径100mmのグラファイトロッド101の表面にレーザー光103を照射する場合には、グラファイトロッド101の中心軸まわりの回転数を2rpmとすれば、グラファイトロッド101の線速度を10.5mm/sec程度とすることができる。

[0057] 図1または図3の装置を用いて得られたすす状物質は、カーボンナノホーン集合体117を主として含み、たとえば、カーボンナノホーン集合体117が90wt%以上含まれる物質として回収される。

[0058] 以上、本発明を実施形態に基づき説明した。これらの実施形態は例示であり様々な変形例が可能なこと、またそうした変形例も本発明の範囲にあることは当業者に理解されるところである。

[0059] たとえば、図1または図3の装置では、レーザー光103の照射によって得られたすす状物質がナノカーボン回収チャンバー119に回収される構成となっているが、適当な基板上に堆積して回収することや、ダストバッグによる微粒子回収の方法によって回収することもできる。また、不活性ガスを反応容器内で流通させて、不活性ガスの流れによりすす状物質を回収することもできる。

[0060] また、図1または図3に示したナノカーボン製造装置において、グラファイトロッド101の表面に照射されるレーザー光103のパワー密度が略一定となるように回転装置115またはレーザー光源111の動作を制御する制御部をさらに有してもよい。こうすることにより、グラファイトロッド101の表面に照射されるレーザー光103のパワー密度をより一層確実に制御することが可能となる。このため、安定した品質のナノカーボンを高収率で製造可能な構成とすることができる。

[0061] また、このとき、制御部は、グラファイトロッド101とレーザー光源111のうち一方を他方に対して相対的に移動させ、グラファイトロッド101の表面におけるレーザー光103の照射位置を移動させればよい。たとえば、制御部は移動手段制御部を有し、移動手段制御は、グラファイトロッド101の表面にレーザー光103を照射するレーザー光源111の照射角度を調節する構成としてもよい。また、制御部はレーザー光制御部を有し、レーザー光制御部はレーザー光103の出射光強度を変化させながらレーザ

一光103を照射する構成としてもよい。こうすることにより、グラファイトロッド101に照射されるレーザー光103のパワー密度をより一層精密に調節することが可能となる。

[0062] また、カーボンナノホーン集合体117を構成するカーボンナノホーンの形状、径の大きさ、長さ、先端部の形状、炭素分子やカーボンナノホーン間の間隔等は、レーザー光103の照射条件などによって様々に制御することが可能である。

[0063] また、以上においては、グラファイトターゲットとしてグラファイトロッド101を用いた場合を例に説明をしたが、グラファイトターゲットの形状は円筒形には限定されず、シート状、棒状等とすることもできる。

[0064] 以下、本発明を実施例によりさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0065] (実施例)

本実施形態でレーザーアブレーション法によるカーボンナノホーン集合体の製造を行った。グラファイトターゲットである固体状炭素物質として、直径100mmの焼結丸棒炭素を用いた。グラファイトターゲットを真空容器内に設置し、容器内を 10^{-2} Paにまで減圧排気した後、Arガスを760torr(1.01325×10^5 Pa)の雰囲気気圧となるように導入した。次いで、高出力の CO_2 レーザー光を固体状炭素物質に室温中、30分照射した。レーザーの出力を3kWとし、固体状炭素物質表面におけるパワー密度を 22 kW/cm^2 とした。パルス幅および休止幅を表1の各条件とし、固体状炭素物質を6rpmで回転させながら、照射角が 45° となるようレーザー光を照射した。このとき、照射位置の移動速度は、 31.4 mm/sec となる。

[0066] 各照射条件におけるカーボンナノホーン集合体の生成率および収率を表1に示す。なお、表1および以降の表において、「生成率」は、単位時間に生成したすす状物質の量を指し、「収率」は、生成したすす状物質中のカーボンナノホーンの割合を指す。また、カーボンナノホーンは、カーボンナノホーン集合体として得られた。

[0067] 表1より、本実施形態における休止幅0.25ms以上の条件では、パルス幅を0.75秒以上とすることにより、カーボンナノホーン集合体の生成率および収率がともに高いことがわかる。また、(パルス幅)/(パルス幅+休止幅)を0.5以上とすることにより、カーボンナノホーン集合体の収率および生成率が高く、0.7以上とするとさらにこ

れらを向上することができることがわかる。

- [0068] 次に、休止幅を10秒で一定とし、パルス幅を変化させた際のカーボンナノホーン集合体の生成量について検討した。固体状炭素物質表面におけるパワー密度は $15\text{kW}/\text{cm}^2$ とした。他の条件は上述の条件と同様にした。結果を図2に示す。この検討においては休止幅を10秒としているため、前回のパルス光照射の履歴の影響を排除するのに十分な時間が確保されている。このため、図2の結果は、カーボンナノホーン集合体の生産に適したパルス幅を示していると考えられる。図2より、パルス幅を1秒とした際にカーボンナノホーン集合体の生成量がピークとなることがわかる。
- [0069] さらに、パルス幅を1秒、休止幅を1秒とし、固体状炭素物質表面におけるパワー密度を $22\text{kW}/\text{cm}^2$ とした際の、ターゲットの回転数と生成量および収率との関係を調べた。このとき、回転数を1rpm以上10rpm以下の範囲で変化させた。他の条件には上述の条件を用いた。結果を表2に示す。回転数が2rpm以上6rpm以下の範囲では、カーボンナノホーン集合体の収率はいずれも90wt%と高く、カーボンナノホーン集合体が選択的に生成することが確かめられた。また、この回転数の範囲におけるすす状物質の生成量を比較すると、2rpmとした際に生成量が最も多いことがわかった。
- [0070] 次に、レーザー光照射のパルス幅を1秒、休止幅を0.25secとし、グラファイトロッド表面におけるターゲットの回転数と生成量および収率との関係をさらに調べた。このとき、回転数を1rpm以上6rpm以下の範囲で変化させた。このとき、レーザー光のパワー密度を変化させて、すす状物質の生成率およびカーボンナノホーン集合体の収率へのパワー密度の影響についても検討した。他の条件には上述の条件を用いた。
- [0071] 結果を表3および表4に示す。表3は、レーザー光のパワー密度を $15\text{kW}/\text{cm}^2$ とした場合の結果である。また、表4は、レーザー光のパワー密度を $22\text{kW}/\text{cm}^2$ とした場合の結果である。これらのいずれについても、表2に示した結果の場合と同様に、回転数が2rpm以上6rpm以下の範囲では、カーボンナノホーン集合体の収率はいずれも90wt%と高く、この回転数範囲において、すす状物質の生成率は2rpmの場合が最も高かった。さらに、表3および表4より、レーザー光のパワー密度が $22\text{kW}/\text{cm}^2$ である場合に、すす状物質の生成率がより高いことがわかる。また、表には示して

いないが、レーザー光のパワー密度が $22\text{kW}/\text{cm}^2$ より大きい場合、すす状物質の生成率が低下する傾向が認められた。

- [0072] 以上の結果より、以下のことがわかる。すなわち、レーザー光のパワー密度を本実施例の条件とすることにより、カーボンナノホーン集合体を確実に製造することができる。このとき、カーボンナノホーン集合体の生成率および収率は主としてパルス幅に依存し、休止幅が0.25秒以上の条件では、パルス幅を0.75秒以上1秒以下の範囲とすることにより特に生成率を高めることができる。
- [0073] また、グラファイトターゲットの線速度を $10\text{mm}/\text{sec}$ 以上 $32\text{mm}/\text{sec}$ とする、具体的には、直径100mmのグラファイトロッドの回転数を2rpm以上6rpm以下とすることによってカーボンナノホーン集合体の生成率はさらに増加する。また、パルス幅と休止幅が上記式(1)を満たすように調整することによっても、カーボンナノホーン集合体の生成率はさらに増加する。また、グラファイトロッドの表面におけるパルス光の照射位置が重ならないようにグラファイトロッドを回転移動させるとともに光照射することにより、カーボンナノホーン集合体の収率を向上させることができる。
- [0074] さらに、直径100mmのグラファイトロッドをグラファイトターゲットとする場合、レーザー光のパルス幅を1sec、休止幅を0.25sec、グラファイトロッドの回転数を2rpm、グラファイトロッドの表面におけるレーザー光のパワー密度を $22\text{kW}/\text{cm}^2$ とすることにより、カーボンナノホーン集合体の収率および生成率をさらに向上させることができる。
- [0075] [表1]

表1

パルス幅(秒)	休止幅(秒)	(パルス幅)/(パルス幅+休止幅)	収率(%)	生成率(g/h)
1	1	0.50	80	43.2
1	0.75	0.57	80	51.0
1	0.5	0.67	80	44.8
1	0.25	0.80	80	54.4
0.75	0.25	0.75	80	62.2
0.5	0.5	0.50	50	40.6
0.25	0.75	0.25	38.8	26.0

[0076] [表2]

表2

パルス幅(秒)	休止幅(秒)	回転数(rpm)	収率(%)	生成量(g)
1	1	10	80	3.7
1	1	6	90	9.1
1	1	4	90	11.5
1	1	2	90	15.9
1	1	1	80	22.5

パワー密度: $\sim 15\text{kW}/\text{cm}^2$ 、Ar: 30L/min、760torr

[0077] [表3]

表3

パルス幅(秒)	休止幅(秒)	回転数(rpm)	すすの生成率(g/h)	カーボンナノホーンの収率(%)
1	0.25	1	71.4	80
1	0.25	1.5	72.9	80
1	0.25	2	96.8	90
1	0.25	3	93.9	90
1	0.25	4	92.4	90
1	0.25	6	86.7	90

パワー密度: $\sim 15\text{kW}/\text{cm}^2$ 、Ar: 30L/min、760torr

[0078] [表4]

表4

パルス幅(秒)	休止幅(秒)	回転数(rpm)	すすの生成率(g/h)	カーボンナノホーンの収率(%)
1	0.25	1	79.8	80
1	0.25	1.5	99.3	80
1	0.25	2	106.6	90
1	0.25	3	99.3	90
1	0.25	4	98.7	90
1	0.25	6	93.3	90

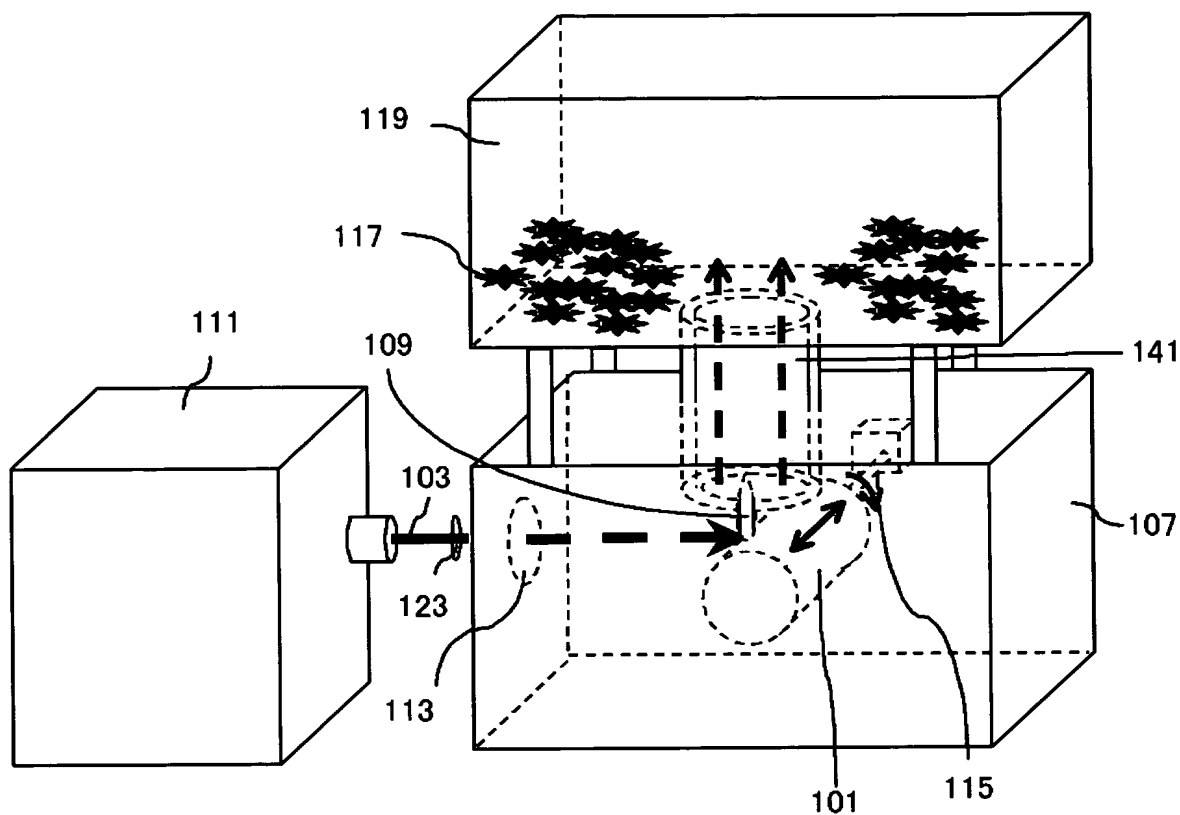
パワー密度: $\sim 22\text{kW}/\text{cm}^2$ 、Ar: 30L/min、760torr

請求の範囲

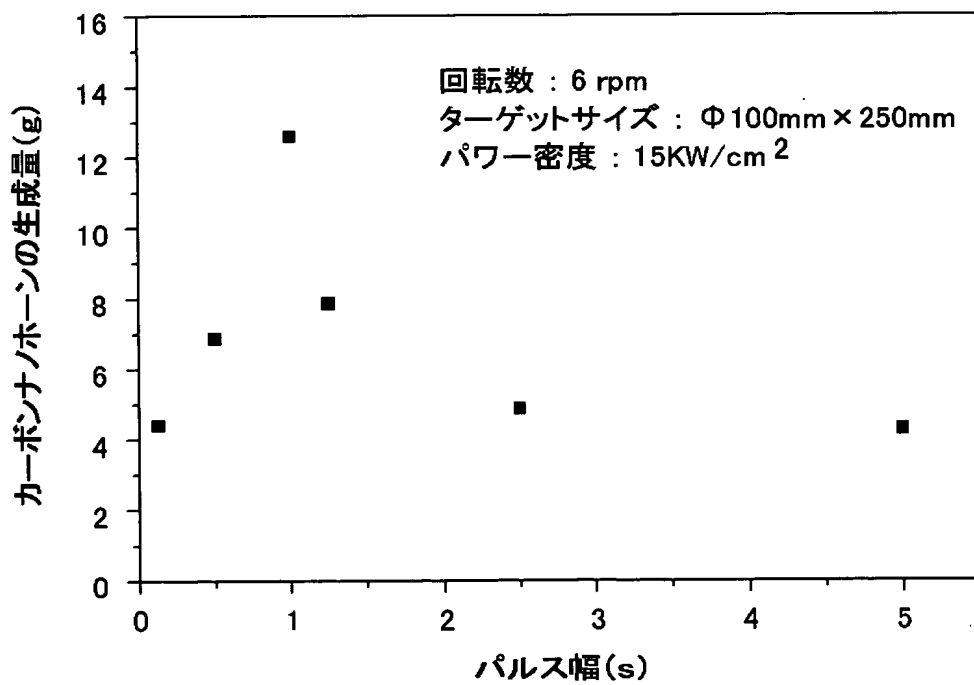
- [1] グラファイトターゲットの表面にパルス光を照射して前記グラファイトターゲットから炭素蒸気を蒸発させ、この炭素蒸気を回収してカーボンナノホーンを得る工程を含むカーボンナノホーン集合体の製造方法であって、
- 前記グラファイトターゲットの表面に前記パルス光を照射する際、前記パルス光の照射位置を略一定の速度で移動させ、
- 前記パルス光のパワー密度を $5\text{kW}/\text{cm}^2$ 以上 $25\text{kW}/\text{cm}^2$ 以下とし、
- 前記パルス光のパルス幅を0.5秒以上1.25秒以下とすることを特徴とするカーボンナノホーン集合体の製造方法。
- [2] 請求の範囲第1項に記載のカーボンナノホーン集合体の製造方法において、前記パルス光の休止幅を0.25秒以上とすることを特徴とするカーボンナノホーン集合体の製造方法。
- [3] 請求の範囲第1項に記載のカーボンナノホーン集合体の製造方法において、前記パルス光の照射条件が下記式(1)を満たすことを特徴とするカーボンナノホーン集合体の製造方法。
- $$0.5 \leq (\text{パルス幅}) / (\text{パルス幅} + \text{休止幅}) \leq 0.8 \quad (1)$$
- [4] 請求の範囲第1項乃至第3項いずれかに記載のカーボンナノホーン集合体の製造方法において、前記パルス光の照射位置を、 $0.01\text{mm}/\text{sec}$ 以上 $55\text{mm}/\text{sec}$ 以下の速度で移動させることを特徴とするカーボンナノホーン集合体の製造方法。
- [5] 請求の範囲第1項乃至第4項いずれかに記載のカーボンナノホーン集合体の製造方法において、円筒形のグラファイトターゲットを中心軸周りに回転させながら、前記グラファイトターゲットの側面に前記パルス光を照射することを特徴とするカーボンナノホーン集合体の製造方法。
- [6] 請求の範囲第1項乃至第5項いずれかに記載のカーボンナノホーン集合体の製造方法において、前記パルス光の照射角を略一定に保持しながら前記照射位置を移動させることを特徴とするカーボンナノホーン集合体の製造方法。
- [7] 請求の範囲第1項乃至第6項いずれかに記載のカーボンナノホーン集合体の製造方法において、前記グラファイトターゲットの表面における前記パルス光の前記照射

位置が重ならないように前記照射位置を移動させることを特徴とするカーボンナノホーン集合体の製造方法。

[図1]

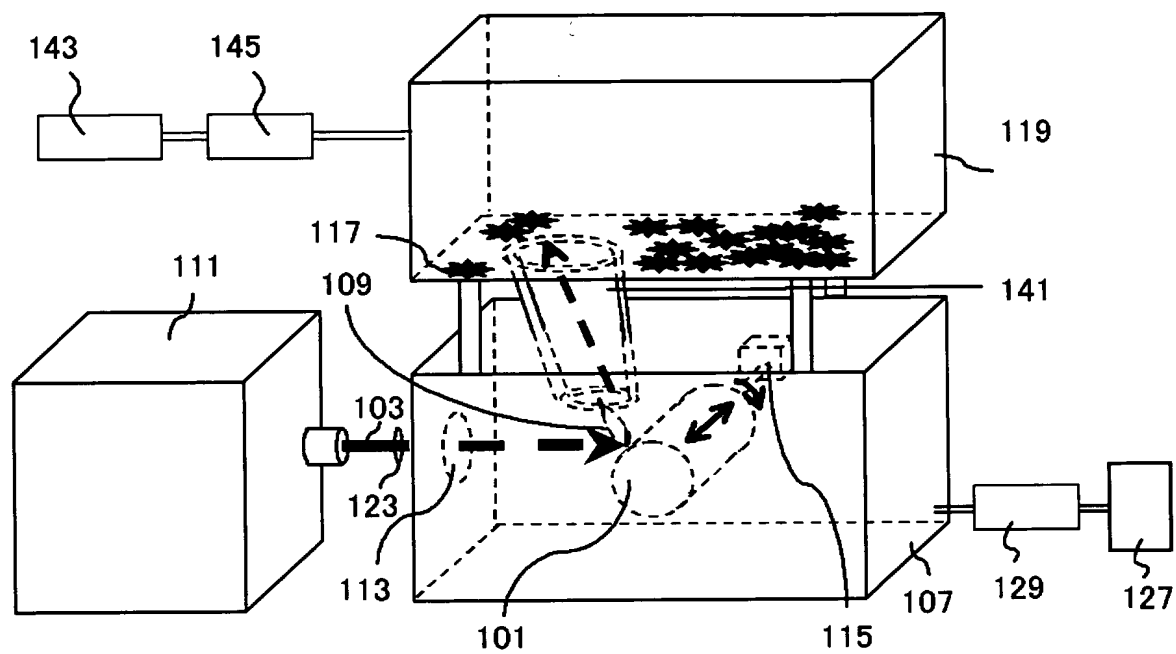


[図2]



2/3

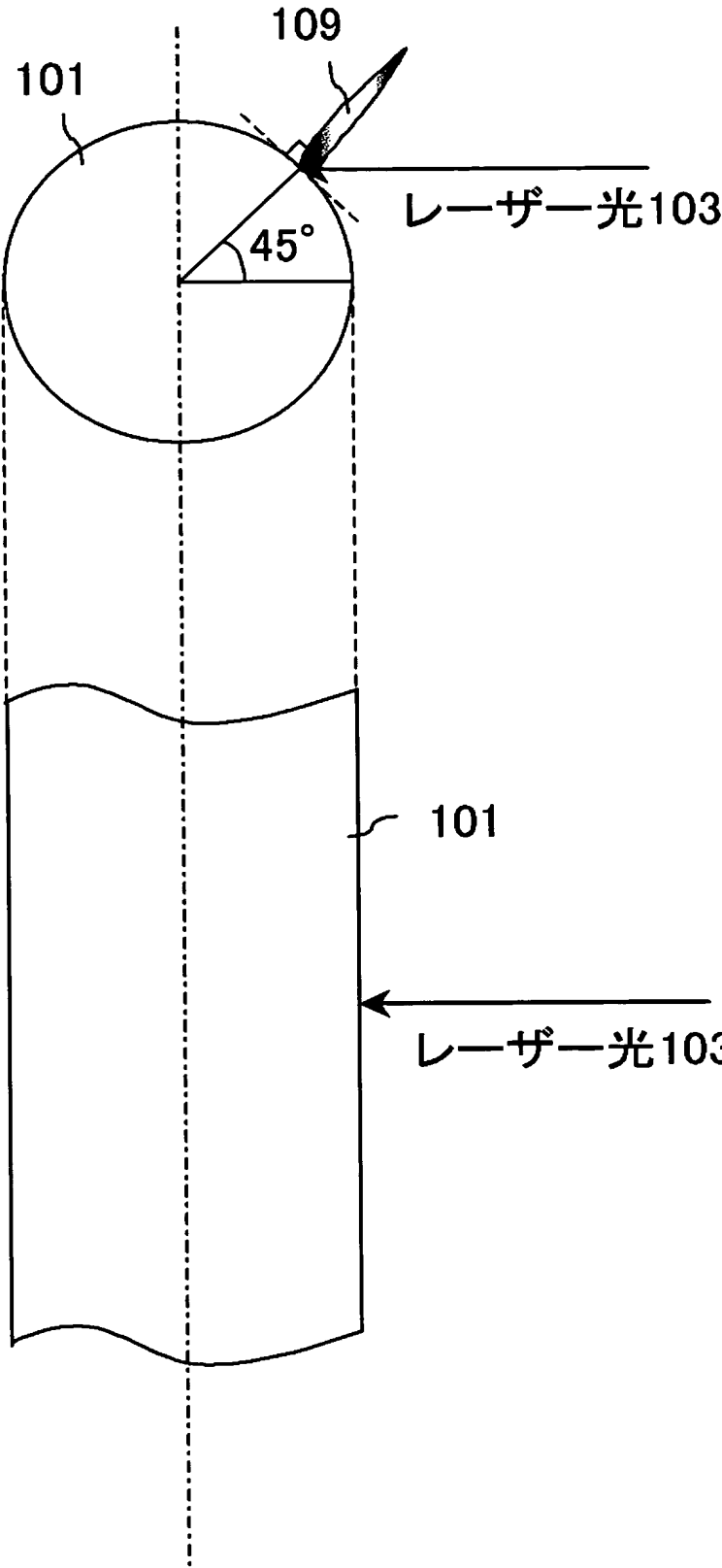
[図3]

347

[図4]

断面図

上面図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006463

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01B31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01B31/02, C01B31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS, SCIENCE DIRECT, WEB OF SCIENCE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Daisuke KUSAYA et al., Selective production of single-wall carbon nanohorn aggregates and their formation mechanism, J.PHYS.CHEM.B, 2002, Vol.106, pages 4947 to 4951	1, 4-7
Y	JP 2003-020215 A (Japan Science and Technology Corp.), 24 January, 2003 (24.01.03), Examples & WO 03/004411 A1	1, 4-7
Y	S. IIJIMA et al., Naono-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns, CHEM.PHYS. LETT., 1999, Vol.309, pages 165 to 170	1, 4-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 August, 2004 (06.08.04)

Date of mailing of the international search report
24 August, 2004 (24.08.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006463

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-119012 A (Hiroshi TAKIGAWA), 23 April, 2003 (23.04.03), Full text (Family: none)	1, 4-7
Y	JP 62-224669 A (Mitsubishi Electric Corp.), 02 October, 1987 (02.10.87), Full text (Family: none)	1, 4-7
A	F.KOKAI et al., Growth dynamics of single-wall carbon nanotubes and nanohorn aggregates by CO ₂ laser vaporization at room temperature, APPLIED SURFACE SCIENCE, 2002, Vols. 197 to 198, pages 650 to 655	1-7
A	JP 2001-064004 A (Japan Science and Technology Corp.), 13 March, 2001 (13.03.01), Full text (Family: none)	1-7
P, X	Takeshi AZAMI et al., The mass production of carbon nanohorns, Dai 25 Kai Fullerene Nanotube Kinen Symposium, 23 July, 2003 (23.07.03), page 164, [2P-100]	1, 2, 4-7
P, X	YOSHITAKE TSUTOMU et al., "CO ₂ Laser Ablation-ho o Mochiita Carbon Nanohorn no Seisan Gijutsu Kaihatsu", Laser Kako Gakkaishi, 2003 August, Vol.10, No.2, pages 208 to 210	1, 5-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01B31/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01B31/02, C01B31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS, SCIENCE DIRECT, WEB OF SCIENCE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	DAISUKE KASUYA, et al., Selective production of single-wall carbon nanohorn aggregates and their formation mechanism, J. PHYS. CHEM. B, 2002, Vol. 106, p. 4947-4951	1, 4-7
Y	JP 2003-020215 A (科学技術振興事業団) 2003.01.24, 実施例, & WO 03/004411 A1	1, 4-7
Y	S. IIJIMA et al., Naono-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns, CHEM. PHYS. LETT. 1999, Vol. 309, p. 165-170	1, 4-7

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.08.2004

国際調査報告の発送日

24.8.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉田 直裕

4G

3028

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-119012 A (滝川浩史) 2003. 04. 23, 全文, (ファミリーなし)	1, 4-7
Y	JP 62-224669 A (三菱電機株式会社) 1987. 10. 02, 全文, (ファミリーなし)	1, 4-7
A	F. KOKAI et al., Growth dynamics of single-wall carbon nanotubes and nanohorn aggregates by CO ₂ laser vaporization at room temperature, APPLIED SURFACE SCIENCE, 2002, Vol. 197-198, p. 650-655	1-7
A	JP 2001-064004 A (科学技術振興事業団) 2001. 03. 13, 全文, (ファミリーなし)	1-7
P X	TAKESHI AZAMI, et al., The mass production of carbon nanohorns, 第25回フラーレン・ナノチューブ記念シンポジウム, 2003. 07. 23, p. 164, 「2P-100」	1, 2, 4-7
P X	YOSHITAKE TSUTOMU, et al., CO ₂ レーザアブレーション法を用い たカーボンナノホーンの生産技術開発, レーザ加工学会誌, 2003. 08, Vol. 10, No. 2, p. 208-210	1, 5-7